

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-059524

(43)Date of publication of application : 26.02.2002

(51)Int.Cl.

B32B 27/36
C08K 5/103
C08L 67/04

(21)Application number : 2000-248247

(22)Date of filing : 18.08.2000

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC

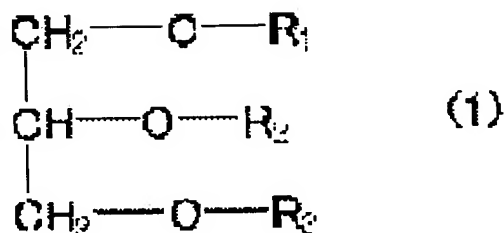
(72)Inventor : OBUCHI SEIJI
WATANABE TAKAYUKI
KITAHARA YASUHIRO
TAKEHARA AKINOBU
KUROKI TAKAYUKI

(54) DEGRADABLE LAMINATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a laminate which is flexible, has high folding strength, is excellent in the bleed-out resistance of a plasticizer at a high temperature, is decomposed in a constant period in a natural environment, for example, in earth, in water, and in the air, is excellent in strength and water resistance, and has a good surface gloss.

SOLUTION: The degradable laminate comprises a lactate resin composition containing 100 pts.wt. of a lactate resin and 5-30 pts.wt. of at least one compound selected from a compound (A) expressed by formula (1) (wherein at least one of R₁, R₂, and R₃ is 6-18C acyl and the others are hydrogen or acetyl) and a compound (B) which is the reaction product of the condensate of 1-10 glycerin molecules and a 6-18C carboxylic acid, and a regenerated cellulose film, paper, leather, cloth, or fibers.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-59524

(P 2 0 0 2 - 5 9 5 2 4 A)

(43) 公開日 平成14年2月26日 (2002.2.26)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
B32B 27/36		B32B 27/36	4F100
C08K 5/103		C08K 5/103	4J002
C08L 67/04	ZBP	C08L 67/04	ZBP

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全7頁)

(21) 出願番号 特願2000-248247 (P 2000-248247)

(22) 出願日 平成12年8月18日 (2000.8.18)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 大淵 省二

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
化学株式会社内

(72) 発明者 渡辺 孝行

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
化学株式会社内

(74) 代理人 100076613

弁理士 苗村 新一 (外1名)

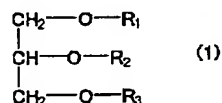
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 分解性ラミネート積層体

(57) 【要約】

【課題】 柔軟で、耐折強度に優れ、高温での可塑剤の耐ブリードアウト性に優れ、土中や水中、空気中などの自然環境下で一定の期間で分解し、強度、耐水性に優れ、また表面の光沢がよいラミネート積層体を提供することを課題とする。

【解決手段】 乳酸系樹脂100重量部に対し、一般式(1)



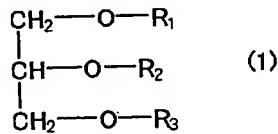
(式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 の少なくとも1つは炭素数6～18のアシル基であり、残りが水素原子またはアセチル基である)で表される化合物(A)及びグリセリン1～10分子の縮合物と炭素数6～18のカルボン酸との反応生成物である化合物(B)から選ばれた少なくとも1種の化合物5～30重量部を含む乳酸系樹脂組成物と、再生セルロースフィルム、紙、皮革、布または繊維とからなる分解性ラミネート積層体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 乳酸系樹脂100重量部に対し、一般式

(1) 【化1】

【化1】



(式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 の少なくとも1つは炭素数6～18のアシル基であり、残りが水素原子またはアセチル基である)で表される化合物(A)及びグリセリン1～10分子の縮合物と炭素数6～18のカルボン酸との反応生成物である化合物(B)から選ばれた少なくとも1種の化合物5～30重量部を含む乳酸系樹脂組成物と、再生セルロースフィルム、紙、皮革、布または繊維とからなる分解性ラミネート積層体。

【請求項2】 一般式(1)において、アシル基の炭素数が8～18である請求項1記載の分解性ラミネート積層体。

【請求項3】 一般式(1)において、 R_1 、 R_2 及び R_3 の少なくとも1つが炭素数8～18のアシル基であり、残りがアセチル基である請求項1記載の分解性ラミネート積層体。

【請求項4】 化合物(A)が、グリセリンジアセトモノカプリレート、グリセリンジアセトモノラウレート、及びグリセリンジアセトモノオレートから選ばれた少なくとも1種の化合物である請求項3記載の分解性ラミネート積層体。

【請求項5】 化合物(B)が、グリセリン縮合物1モルに対し、カルボン酸0.8～1.2モルを反応させたエステルである請求項1記載の分解性ラミネート積層体。

【請求項6】 化合物(B)を形成するカルボン酸の炭素数が8～18である請求項1記載の分解性ラミネート積層体。

【請求項7】 化合物(B)を形成するグリセリン縮合物のグリセリン分子数が2～10である請求項1記載の分解性ラミネート積層体。

【請求項8】 化合物(B)を形成するグリセリン縮合物のグリセリン分子数が4～10である請求項7記載の分解性ラミネート積層体。

【請求項9】 化合物(B)が、テトラグリセリンカプリレート、デカグリセリンラウレート、及びデカグリセリンオレートから選ばれた少なくとも1種の化合物である請求項8記載の分解性ラミネート積層体。

【請求項10】 化合物(A)及び化合物(B)を共に含み、(A)対(B)の重量比が1:1～4:1である請求項1記載の分解性ラミネート積層体。

【請求項11】 乳酸系樹脂が、ポリ乳酸、及び乳酸と他の脂肪族ヒドロキシカルボン酸共重合体から選ばれた少

なくとも1種のポリエステルである請求項1～10のいずれかに記載の分解性ラミネート積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は自然環境下での分解性を持った乳酸系樹脂組成物と、再生セルロースフィルム(セロハン)、皮革、紙、布または繊維とのラミネート積層体に関するものである。さらに詳しくは、乳酸系樹脂と可塑剤として特定のグリセリン誘導体を含む乳酸系樹脂組成物と、セロハン、紙、皮革、布または繊維とからなる分解性ラミネート積層体に関するものである。このラミネート積層体は、耐折強度に優れ、防湿用包装紙、化粧紙、牛乳やジュースの容器、各種の包装材料等に用いることができる。これらの物は使用後、自然環境下で容易に分解される。

【0002】

【従来の技術】 近年、商品の美観、衛生、荷作り輸送の問題から、包装用プラスチックの使用量が増加している。これにともない、家庭や工場から廃棄されるゴミの量も急増しており大都市周辺では埋設する土地の不足が深刻な問題になっている。セロハンと呼ばれる再生セルロースフィルム、紙、皮革、天然繊維または天然繊維を用いた布は、自然環境中で分解性を持ち、埋設されても長期間の間に分解され、焼却しても有害なガスを発生しない。また、あるものは資源保護の立場から回収再利用が行われつつある。このため、分解性の低いプラスチックに代わり、使い捨て用の包装紙、容器、各種の包装材料等として利用され、使用量が増加することが予想される。

【0003】 もともとセロハンは透明性、ガス不透透性、印刷適正、光沢性に優れ包装材料としての需要は多い。しかし、防湿性、低温耐性、強度、ヒートシール性が劣るために、これらの性質を補うことを目的として合成ポリマーとのラミネート品が多く用いられている。また、紙でできた包装紙、容器等は強度と耐水性が低いことから牛乳やジュースを入れる紙パックや紙コップにはポリマーと紙とを張り合わせたラミネート紙が使用されている。また、本の表紙や化粧箱等にも、消費者の美的欲求を満たすため、表面が滑らかで光沢のあるラミネート紙が多用されるようになった。皮革、布または繊維も包装紙、容器、各種の包装材料等に主資材又は副資材として用いられ、同様の問題点を持っている。

【0004】 これらの用途に用いられるポリマーとしては、これまでポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、紙塗工用のポリエステル等が用いられていた。しかし、これらのポリマーは自然環境下での分解性がほとんどなく、廃棄され埋設された場合、本来分解性であるセロハン、紙、皮革、布または繊維の分解速度を大幅に低下させる。また、焼却した際には多量の熱を発生するために、燃焼炉を傷める等の問題があった。ある

いは、回収再利用する場合に、これらのポリマーは分離工程で問題をおこした。

【0005】このような背景から、分解性及び／又は生分解性（本出願の明細書においては、自然環境下で微生物等の作用により分解する機能や生体内で酵素等の作用により分解する機能を包含する）を有する熱可塑性樹脂として、ポリ乳酸、乳酸成分を主成分とするコポリ乳酸（例えば、乳酸と他の脂肪族ヒドロキシカルボン酸の共重合体）、ポリ乳酸と他の脂肪族ポリエステルとの混合物（例えば、ポリ乳酸とポリブチレンサクシネートとの混合物）等の乳酸系樹脂が注目を集めている。ポリ乳酸は、動物の体内で数力月から１年以内に１００％生分解し、また、土壌や海水中等の湿潤状態に放置された場合、数週間程度で強度が低下し始め、約１年から数年程度で原形を留めずに消滅し、さらに分解生成物は、人体に無害な乳酸及び／又は二酸化炭素と水になるという特性を有している点で特徴的である。

【0006】また、ポリ乳酸の原料である乳酸は、発酵法や化学合成法により製造され、最近では、特に、発酵法によるＬ－乳酸が大量に製造され、価格も安価となってきたので、優れた透明性と剛性を有するポリ乳酸の特徴を活かした各種の用途開発が進められている。しかしながら、乳酸系樹脂は、弾性率及び剛性が高く、柔軟性に乏しい。そのため、ポリエチレン、ポリプロピレン、軟質ポリ塩化ビニル等が汎用されるような柔軟性が要求される用途には適していなかった。

【0007】一般に、樹脂を軟質化する方法として、可塑剤を添加する方法、コポリマー化する方法、軟質ポリマーをブレンドする方法等の方法が知られている。これらの中で、可塑剤を添加する方法として、種々の可塑剤を用いた軟質化の検討がなされている。例えば、特開平４－３３５０６０号公報には、ポリ乳酸に可塑剤を添加した組成物が開示されている。具体的な可塑剤として、アジピン酸ジイソブチル、セバシン酸ジオクチル等が挙げられている。しかし、これらは、可塑化効果が少なく、十分な柔軟性が得られない。さらに、これらの可塑剤を用いると、成形直後または経時的に可塑剤のブリードが生じ、柔軟性及び透明性等が変化する。従って、柔軟性に優れ、高温での可塑剤のブリードアウトがなく、従って、耐熱性を有し、しかも透明な乳酸系樹脂と紙等のラミネート積層体は、知られていなかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の欠点のない、すなわち、柔軟性と耐水性に優れ、その結果、耐折強度に優れ、高温での可塑剤のブリードアウトがなく、従って、耐熱性を有し、自然環境下に廃棄したり焼却した際に問題を生じない乳酸系樹脂とセロハン、紙、皮革、布または繊維とからなるラミネート積層体を提供することを課題とする。

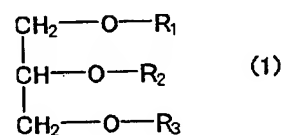
【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、乳酸系樹脂に特定の可塑剤を添加して得られる乳酸系樹脂組成物を用いることにより、上記欠点のない紙等とのラミネート積層体が得られることを見出し、本発明を完成した。また、このラミネート積層体は、透明性、光沢性、耐水性、耐折強度に優れ、さらに大きな強度を持つことを見出し本発明を完成した。また、このラミネート積層体は、乳酸系樹脂が本来有する、透明性、光沢性、耐水性に優れ、大きな強度を有することができる。

【0010】すなわち本発明は、乳酸系樹脂１００重量部に対し、一般式（１）〔化２〕

【0011】

〔化２〕



（式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 の少なくとも１つは炭素数６～１８のアシル基であり、残りが水素原子またはアセチル基である）で表される化合物（Ａ）及びグリセリン１～１０分子の縮合物と炭素数６～１８のカルボン酸との反応生成物である化合物（Ｂ）から選ばれた少なくとも１種の化合物５～３０重量部を含む乳酸系樹脂組成物と、再生セルロースフィルム、紙、皮革、布または繊維とからなる分解性ラミネート積層体、である。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の、柔軟で、耐水性と耐折強度に優れ、高温における可塑剤の耐ブリードアウト性に優れたラミネート積層体は、乳酸系樹脂に、可塑剤として特定のグリセリンエステルを混合して得られる乳酸系樹脂組成物を、セロハン、紙、皮革、布または繊維に、接着又は塗布することにより得られる。本発明において、乳酸系樹脂とは、樹脂を構成する全モノマー成分中の乳酸成分が、少なくとも５０重量％以上であるホモポリマー及びコポリマーを示し、例えば、ポリ乳酸、乳酸と脂肪族ヒドロキシカルボン酸のコポリマー（例えば、乳酸とグリコール酸のコポリマー、乳酸とカプロン酸のコポリマー、ポリ乳酸とポリカプロン酸のブロックコポリマー等）、乳酸及び脂肪族多価アルコールと脂肪族多価カルボン酸のコポリマー（例えば、乳酸とブタンジオールとコハク酸及びアジピン酸のコポリマー、乳酸とエチレングリコール、及びブタンジオールとコハク酸のコポリマー、ポリ乳酸とポリブチレンサクシネートのブロックコポリマー等）、及びそれらの混合物を包含する。更に、ポリ乳酸と脂肪族ポリエステル（例えば、ポリカプロン酸、ポリブチレンサクシネート、ポリエチレンサクシネート、 β -ヒドロキシ酪酸と β -ヒドロキシ吉草酸との

コポリマーなど)との混合物を包含する。又、混合物の場合、相溶化剤を含有してもよい。乳酸系樹脂がコポリマーの場合、コポリマーの配列の様式は、ランダム共重合体、交替共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体等のいずれの様式でもよい。さらに、これらは少なくとも一部が、キシリレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート等のような多価イソシアネートやセルロース、アセチルセルロースやエチルセルロース等のような多糖類等の架橋剤で架橋されたものでもよく、少なくとも一部が、線状、環状、分岐状、星形、三次元網目構造、等のいずれの構造をとってもよく、何ら制限はない。

【0013】本発明の乳酸系樹脂において、ポリ乳酸、特にポリ-L-乳酸、ポリ乳酸とポリ-6-ヒドロキシカプロン酸のブロックコポリマー、特にポリ-L-乳酸とポリ-6-ヒドロキシカプロン酸のブロックコポリマー、ポリ乳酸とポリブチレンサクシネートのブロックコポリマー、特にポリ-L-乳酸とポリブチレンサクシネートのブロックコポリマー、ポリ乳酸とβ-ヒドロキシ酪酸とβ-ヒドロキシ吉草酸とのブロックコポリマー、特にポリ-L-乳酸とβ-ヒドロキシ酪酸とβ-ヒドロキシ吉草酸とのブロックコポリマーが好ましい。この中でポリ乳酸が最も好ましい。

【0014】本発明において乳酸系樹脂を構成する脂肪族ヒドロキシカルボン酸の具体例としては、例えば、グリコール酸、乳酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ吉草酸、4-ヒドロキシ吉草酸、5-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカプロン酸等が挙げられる。これらは一種類又は二種類以上の混合物であってもよい。また脂肪族ヒドロキシカルボン酸が不斉炭素を有する場合、L体、D体、及びその混合物、すなわち、ラセミ体であってもよい。

【0015】本発明において乳酸系樹脂を構成する脂肪族多価カルボン酸の具体例としては、例えば、シュウ酸、コハク酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸等の脂肪族ジカルボン酸等及びその無水物等が挙げられる。これらは一種類又は二種類以上の混合物であってもよい。

【0016】本発明において乳酸系樹脂を構成する脂肪族多価アルコールの具体例としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、テトラメチレングリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。これらは一種類又は二種類以上の混合物であってもよい。

【0017】本発明において乳酸系樹脂を構成する多糖

類の具体例としては、例えば、セルロース、硝酸セルロース、酢酸セルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、セルロイド、ビスコースレーヨン、再生セルロース、セロハン、キュブラ、銅アンモニアレーヨン、キュプロファン、ベンベルグ(登録商標)、ヘミセルロース、デンプン、アミロペクチン、デキストリン、デキストラン、グリコーゲン、ペクチン、キチン、キトサン、アラビアガム、グァーガム、ローカストビーンガム、アカシアガム、等、及びこれらの誘導体が挙げられるが、特にアセチルセルロース、エチルセルロースが好適に用いられる。これらは、一種類又は二種類以上の混合物であってもよい。

【0018】本発明において使用する乳酸系樹脂の分子量は、実質的に十分な機械物性を示すものであれば、その分子量は特に制限されないが、一般的には、重量平均分子量として、1~300万が好ましく、3~200万がより好ましく、5~100万がより好ましく、7~50万がさらに好ましく、9~30万が最も好ましい。一般的には、重量平均分子量が1万より小さい場合、機械物性が充分でなかったり、逆に分子量が300万より大きい場合、成形加工上取扱いが困難となったり、また製造コスト上不経済となったりする場合がある。

【0019】本発明において使用する乳酸系樹脂の重量平均分子量及び分子量分布は、その製造方法において、溶媒の種類、触媒の種類及び量、反応温度、反応時間、共沸により留出した溶媒の処理方法、反応系中の溶媒乾燥の程度等、反応条件を適宜選択することにより所望のものに制御することができる。

【0020】本発明の乳酸系樹脂の製造方法は、特に制限されない。例えば、ポリ乳酸及び構造単位に乳酸を有する乳酸系樹脂の製造方法の例としては、特開平6-65360号公報に開示されている方法を参考した、後述の製造例1に示すような方法が挙げられる。すなわち、乳酸及び/又は乳酸以外の脂肪族ヒドロキシカルボン酸を、あるいは脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸を、有機溶媒及び触媒の存在下、そのまま脱水縮合する直接脱水縮合法である。

【0021】構造単位に乳酸を有する乳酸系樹脂の製造方法の他の例としては、例えば、特開平7-173266号公報に開示されている方法を参考にした方法が挙げられる。すなわち、少なくとも2種類の乳酸系樹脂のホモポリマーを重合触媒の存在下、共重合並びにエステル交換反応させる方法である。

【0022】ポリ乳酸の製造方法の他の例としては、例えば、米国特許第2, 703, 316号に開示されている方法を参考にした方法が挙げられる。すなわち、乳酸及び/又は乳酸以外のヒドロキシカルボン酸を、一旦、脱水し環状二量体とした後に、開環重合する間接重合法である。

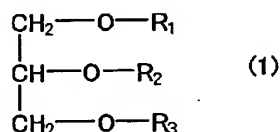
【0023】本発明では、ラミネート積層体に柔軟性と

耐折強度を付与する目的で、可塑剤として、一般式

(1) [化3]

[0024]

[化3]



(式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 の少なくとも1つは炭素数6～18のアシル基であり、残りが水素原子またはアセチル基である)で表される化合物(A)及びグリセリン1～10分子の縮合物と炭素数6～18のカルボン酸との反応生成物である化合物(B)から選ばれた少なくとも1種の化合物が用いられる。

[0025]これらの可塑剤の添加量は、得られるフィルムの結晶化度、柔軟性、耐熱性等に影響を及ぼす。添加量が多すぎると結晶化度及び耐熱性が低下する。少なすぎると十分な柔軟性が得られない。かかる観点から、可塑剤の添加量は、脂肪族ポリエステル100重量部に

対し5～30重量部であることが好ましい。さらに好ましくは7～20重量部である。

[0026]本発明で用いる化合物(A)は、前記一般式(1)で表されるグリセリンエステルである。通常、該化合物のアセチル基はグリセリン1モルに対して平均2モル以下である。炭素数6～18のアシル基(以下、C6～18アシル基という)は、グリセリン1モルに対して平均0.9モル以上である。アセチル基とC6～18アシル基の総量がグリセリン1モルに対して平均2.7～3.0モルの範囲のものである。好ましくは、アセチル基とC6～18アシル基の総量が、グリセリン1モルに対して平均2.9～3.0モルの範囲のものである。また、樹脂の可塑化効果及び非ブリード性等の観点から、このグリセリンエステルにおいて、C6～18アシル基のうち、アシル基の炭素数が8～18のものが好ましい。

[0027]一般式(1)において、 R_1 、 R_2 、及び R_3 の少なくとも1つが炭素数8～18のアシル基であり、残りがアセチル基であるエステルがさらに好ましい。特に好ましい化合物(A)として、グリセリンジアセトモノカプリレート、グリセリンジアセトモノラウレート、及びグリセリンジアセトモノオレートが挙げられる。化合物(A)は単独で使用しても、混合して使用してもよい。

[0028]また、本発明において、可塑剤として用いる化合物(B)は、通常、グリセリン1～10分子の縮合物1モルに対し、炭素数6～18のカルボン酸0.8～1.2モルを反応させて得られる化合物である。樹脂の可塑化効果及び非ブリード性の観点から、グリセリン2～10分子の縮合物及び炭素数8～18であるカルボ

ン酸とのエステル化合物が好ましい。更に好ましくはグリセリン4～10分子の縮合物とのエステルである。特に好ましい具体的化合物として、テトラグリセリンカプリレート、デカグリセリンラウレート、及びデカグリセリンオレートが挙げられる。化合物(B)は単独で使用しても、混合して使用してもよい。

[0029]可塑剤のブリード抑制を考慮すると、化合物(A)及び化合物(B)を併用することが好ましい。その場合、(A)対(B)の混合重量比は1:1～4:1の範囲が好ましい。さらに好ましい(A)対(B)の混合重量比は2:1～3:1の範囲である。

[0030]本発明に係る乳酸系樹脂組成物は、乳酸系樹脂に前記可塑剤と、必要ならば、目的とする成形物に応じて添加剤等を添加、混合することにより得られる。その方法としては、乳酸系樹脂と可塑剤、場合によっては他の添加剤を高速攪拌機または低速攪拌機などを用いて均一に混合した後、十分な混練能力を有する一軸あるいは多軸の押出機を用いて熔融混練する方法等を採用することができる。本発明に係る樹脂組成物の形状は、ペレット、棒状、粉末等が好ましい。

[0031]本発明のラミネート積層体に用いられるセロハンの種類は特に制限はなく、普通のセロハン、防湿セロハン等が用いられる。本発明で用いられる紙は、アート紙(塗被紙)、クラフト紙、ロール紙、ライスペーパー、その他加工原紙、クロス紙、ボール紙などが用いられる。これらの紙は、再生したパルプを含む紙でもかまわない。

[0032]本発明で用いられる皮革は、天然のものであり、羊皮紙のような薄い皮状のものや、厚手の革も用いることができる。本発明で用いられる繊維または布は、天然繊維または天然繊維を用いた布であり、その材質は、綿、絹、毛などである。繊維は糸である場合も含み、布は帯である場合も含む。布は織布でも不織布でもよい。これらは天然のものだけから成ることが好ましいが、場合により人造のものを含んでいてもよい。

[0033]ラミネートの方法としては、溶液コーティング法、熱溶融法、押出積層法などの方法が知られている。熱溶融法は、例えば、紙の表面に乳酸樹脂組成物を敷いた後、加熱溶融あるいは加熱溶融しながらプレスする方法や、例えば、特開平10-101911号公報に見られるような、乳酸系樹脂組成物を一旦乳化し、エマルジョン組成物にした後、該エマルジョン組成物を基材の表面に塗工し、乾燥加熱溶融あるいは加熱溶融しながらプレスする方法が挙げられる。

[0034]接着剤を用いる場合には、膠、ゼラチン、カゼイン、澱粉等の分解性の物を用いることが好ましい。しかし、ある種の紙では、分解性を妨害しないために接着剤を用いない場合もある。また、積層する前にセロハン、紙、皮革、布または繊維の表面を有機チタン化合物、有機シラン化合物又は、ポリエチレンイミン等で

アンカーコーティングする方法も用いられる。ある場合には紙等に予め乳酸、他のヒドロキシカルボン酸、ラクタイド、またはグリコライドやε-カプロラクトン、またはそれらの混合物を含浸させておいてもよい。

【0035】本発明の分解性ラミネート積層体は場合により、さらに他のフィルム、例えばアルミ箔等と積層して用いることもできる。本ラミネート積層体は、アルカリ性条件下に容易に乳酸系樹脂が溶解するので、セロハン、紙、皮革、布または繊維の分離が容易である。

【0036】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明の方法を具体的に説明する。実施例及び比較例において使用するポリ乳酸系樹脂の製造方法を以下に示す。なお、文中に部とあるのはいずれも重量基準である。

【0037】また、重合体の平均分子量（重量平均分子量Mw）はポリスチレンを標準としてゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより以下の条件で測定した。

装置：島津LC-10AD

検出器：島津RID-6A

カラム：日立化成GL-S350DT-5、GL-S370DT-5

溶媒：クロロホルム

濃度：1%

注入量：20μl

【0038】また、得られた積層体の耐折強度、引張強度、伸び率、可塑剤のブリードアウト及びフィルムの耐水性は、以下のようにして測定した。

1) 積層体の耐折強度

積層体の機械方向（MD）とそれに平行な方向（TD）の耐折回数をJISP8115に準じて試験した。

【0039】2) フィルムの耐水性

フィルムを23℃の水中に5日間漬け込み、その後23℃で50%RHの条件下に一昼夜放置した。得られた成形物の堅さを観察した。

○：変化なし

△：少し固くなっている

×：明らかに固くなっている

【0040】3) 可塑剤のブリードアウト

フィルムを45mm×30mmの大きさに切り出し、ガラス板の上に2枚重ねた。その上から金属板をのせ、さらに500gの錘をのせ、温度80℃、湿度75%の恒温恒湿機内に1時間放置した。その後、フィルムをデシケーター内に移し、室温に30分間放置した。その後、可塑剤のブリードアウトを観察した。

可塑剤のブリード

○・・・ブリードなし

×・・・ブリードあり

【0041】製造例1（ポリ-L-乳酸の製造）

Dien-Starkトラップを設置した100リットルの反応器に、90%L-乳酸10kgを150℃/5

0mmHgで3時間攪拌しながら水を留出させた後、錫末6.2gを加え、150℃/30mmHgでさらに2時間攪拌してオリゴマー化した。このオリゴマーに錫末28.8gとジフェニルエーテル21.1kgを加え、150℃/35mmHg共沸脱水反応を行い、留出した水と溶媒を水分離器で分離して溶媒のみを反応器に戻した。2時間後、反応器に戻す有機溶媒を46kgのモレキュラシーブ3Aを充填したカラムに通してから反応器に戻るようにして、150℃/35mmHgで40時間反応を行い、重量平均分子量14.6万のポリ乳酸の溶液を得た。この溶液に脱水したジフェニルエーテル44kgを加え、希釈した後40℃まで冷却して、析出した結晶を濾過し、10kgのn-ヘキサンで3回洗浄して60℃/50mmHgで乾燥した。この粉末を0.5N-HCl12kgとエタノール12kgを加え、35℃で1時間攪拌した後濾過し、60℃/50mmHgで乾燥して、白色粉末のポリ乳酸6.1kg（収率85%）を得た。このポリ乳酸（ポリマーB）の重量平均分子量Mwは、14.5万であった。

【0042】実施例1

製造例1で得られたポリ乳酸100重量部に対し、グリセリンジアセトモノカプリレート（以下、モノカプリレートという）15重量部をヘンシェルミキサーで混合して、乳酸系樹脂組成物を得た。この乳酸系樹脂組成物をTダイ成形により、厚さ30μmのフィルムを得た。150mm×150mmの約70g/m²のクラフト紙に上記で得られたフィルムを重ねて200℃の熱プレスで30kg/cm²の圧力下5分間圧着した。紙とポリマーフィルムの接着は良好で、丈夫で表面の光沢の良いラミネート積層体を得られた。また、このラミネート積層体の物性を表1（表1）に示す。

【0043】実施例2

ポリ乳酸100重量部の代わりに、ポリ乳酸70重量部、ポリブチレンサクシネート（ビオノーレ#3001（昭和高分子社製）30重量部を用いたほかは実施例1と同様にして、乳酸系樹脂組成物を得た。この乳酸系樹脂組成物をTダイ成形により、厚さ30μmのフィルムを得た。150mm×150mmの約70g/m²のクラフト紙に上記で得られたフィルムを重ねて200℃の熱プレスで30kg/cm²の圧力下5分間圧着した。紙とポリマーフィルムの接着は良好で、丈夫で表面の光沢の良いラミネート積層体を得られた。また、このラミネート積層体の物性を表1（表1）に示す。

【0044】比較例1

グリセリンジアセトモノカプリレートの代わりにグリセリントリアセテート（以下、トリアセチンという）を用いた以外は、実施例1と同様にしてラミネート積層体を得た。紙とポリマーフィルムの接着は良好で、丈夫で表面の光沢の良いラミネート積層体を得られた。また、このラミネート積層体のJISP8115によって測定

した耐折強度を表1(表1)に示す。

【0045】比較例2

グリセリンジアセトモノカプリレート代わりにグリセリンジアセトモノプロピオネート(以下、モノプロピオネートという)を用いた以外は、実施例1と同様にしてラミネート積層体を得た。紙とポリマーフィルムの接着は良好で、丈夫で表面の光沢の良いラミネート積層体を得られた。また、このラミネート積層体のJIS P8115によって測定した耐折強度を表1(表1)に示す。

【0046】比較例3

グリセリンジアセトモノカプリレート代わりにアセチルクエン酸トリブチル(以下、ATBCという)を用いた以外は、実施例1と同様にしてラミネート積層体を得

表1

実施例 又は	可塑剤	耐折強度		ブリード アウト	耐水性
		MD(回)	TD(回)		
実施例1	モノカプリレート	930	900	○	○
実施例2	モノカプリレート	950	940	○	○
比較例1	トリアセチン	870	860	△	×
比較例2	モノプロピオネート	790	770	△	△
比較例3	ATBC	270	220	×	○
比較例4	—	230	180	○	○

【0049】

【発明の効果】本発明により、柔軟で、耐折強度に優れ、高温での可塑剤の耐ブリードアウト性に優れ、土中

た。紙とポリマーフィルムの接着は良好で、丈夫で表面の光沢の良いラミネート積層体を得られた。また、このラミネート積層体のJIS P8115によって測定した耐折強度を表1(表1)に示す。

【0047】比較例4

グリセリンジアセトモノカプリレートを用いない以外は、実施例1と同様にしてラミネート積層体を得た。紙とポリマーフィルムの接着は良好で、丈夫で表面の光沢の良いラミネート積層体を得られた。また、このラミネート積層体のJIS P8115によって測定した耐折強度を表1(表1)に示す。

【0048】

【表1】

や水中、空気中などの自然環境下で一定の期間で分解し、強度、防湿性に優れ、また表面の光沢がよいラミネート積層体を得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 北原 泰広
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
化学株式会社内
(72)発明者 竹原 明宣
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
化学株式会社内

(72)発明者 黒木 孝行
愛知県名古屋市南区丹後通2丁目1番地
三井化学株式会社内
Fターム(参考) 4F100 AH02A AH02H AJ05B AJ10B
AK41A BA02 DG01B DG10B
DG11B EC03 EC032 EH17
EH172 JC00 YY00A
4J002 CF191 ED037 EH046 EH047